

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—59897

⑪ Int. Cl.³
C 25 D 11/18
B 41 N 1/08

識別記号

庁内整理番号
7141—4K
8205—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月5日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ シート、箔又はストリップの形の材料の製造
法及びオフセット印刷板用支持体

⑮ 特 願 昭58—149729

⑯ 出 願 昭58(1983)8月18日

優先権主張 ⑰ 1982年9月1日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P 3232485.5

⑳ 発 明 者 エンゲルベルト・プリーフケ
ドイツ連邦共和国ヴイースバー
デン・フリッツ・カレーシユト

ラーセ34

㉑ 発 明 者 ゲルハルト・ウスベク
ドイツ連邦共和国ヴイースバー
デン・イム・ナハト・シヤツテ
ン10

㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン80

㉓ 復 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1 発明の名称

シート、箔又はストリップの形の材料の製造
法及びオフセット印刷板用支持体

2 特許請求の範囲

1. アルミニウム又はその合金を化学的、機械
的及び／又は電気化学的に粗面化しかつ陽極
酸化し、酸化アルミニウム層をアルカリ金属
硅酸塩水溶液で後処理することを包含する。
シート、箔又はストリップの形の材料を製造
する方法において、アルカリ金属硅酸塩水溶
液を用いて実施される処理 a) に次いでアル
カリ土類金属塩を有する水溶液を用いて実施
される付加的な処理 b) を行なうことよりな
ることを特徴とする、シート、箔又はストリ
ップの形の材料の製造法。

2. 使用されるアルカリ土類金属塩は水溶性カ
ルシウム塩又はストロンチウム塩である、特
許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 使用される塩は硝酸塩である、特許請求の

範囲第2項記載の方法。

4. 水溶液はアルカリ土類金属塩、0.1～10
重量%を有する、特許請求の範囲第1項～第
3項のいずれか1項に記載の方法。

5. 水溶液はアルカリ土類金属塩0.5～3重量
%を有する、特許請求の範囲第1項～第4項
のいずれか1項に記載の方法。

6. アルカリ金属硅酸塩水溶液はアルカリ金属
硅酸塩0.5～10重量%を有する、特許請求
の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載
の方法。

7. 処理過程 a) を電流密度 $0.1 \sim 10 \text{ A} / \text{dm}^2$
及び／又は電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ で電気化学的方
法によつて実施する、特許請求の範囲第1項
～第6項のいずれか1項に記載の方法。

8. 処理過程 a) 及び b) をそのつど $0.5 \sim$
 120 秒間温度 $15^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で実施する、
特許請求の範囲第1項～第7項のいずれか1
項に記載の方法。

9. 材料を HCl 及び／又は HNO_3 を含有する水

溶液中で電気化学的に粗面化し、 H_2SO_4 及び／又は H_3PO_4 を含有する水溶液中で陽極化する。特許請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の方法。

10. オフセット印刷板用支持体において、アルミニウム又はその合金を化学的、機械的及び／又は電気化学的に粗面化しかつ陽極酸化し、酸化アルミニウム層をアルカリ金属塩酸塩水溶液で後処理することを包含する、シート、箔又はストリップの形の材料を製造する場合、アルカリ金属塩酸塩水溶液を用いて実施される処理 a) に次いでアルカリ土類金属塩を有する水溶液を用いて実施される付加的な処理 b) - を行なうシート、箔又はストリップの形の材料の製造法によつて製造された材料よりなることを特徴とする、オフセット印刷板用支持体。

3 発明の詳細な説明

本発明は、粗面化しかつ陽極酸化したアルミニウムを、アルカリ金属塩酸塩を有する水溶液

なしに製造するために画像処理によつて支持体から簡単に除去することができなければならないこと。

－非画像部がむき出しにされた支持体は、水に対して高い親和性を有しなければならない。すなわちそれは、水を受容させるためにリトグラフィック印刷処理の間迅速に不意に強力に親水性でなければならず、かつ脂肪性印刷インキに対して適当な忌避効果を発現させるために強力に親水性でなければならないこと。

－感光性被膜は、露光よりも先に適度な密着性を示さなければならず、印刷する被膜部分は、露光後に適当な密着性を示さなければならないこと。

この種の被膜支持体に適した基材は、アルミニウム、銅、鉛、黄銅又は亜鉛箔を包含する。プラスチックシート又は紙を使用することもできる。例えば、研磨、焼消クロムめつき、表面酸化及び／又は中間層の塗布のような適当な変法の場合には、これらの基材は、オフセット印

を用いて後処理する方法に関する。処理したアルミニウムは、オフセット印刷板用支持材料として特に使用される。

オフセット印刷板用支持材料には、片側又は両側に感光性被膜（複写被膜）が設けられている。この被膜は、直接に使用者によつて設けられるか又は前塗布した印刷板の製造業者によつて設けられる。この被膜によりフォトメカニカル法によつてオリジナルの印刷画像を製造することができる。この印刷版を印刷板から製造することに引続いて、被膜支持体は、その後の印刷過程でインキ受容性である画像部を有する。また、画像製造と同時にリトグラフィック印刷処理に対して親水性の画像背景は、画像を含まない領域（非画像部）に形成される。

従つて、オフセット印刷板の製造に使用される複写被膜用被膜支持体は、次の要件を満たさなければならない：

－露光の後に相対的に可溶性になつた感光性被膜部分は、親水性非画像部を残渣を留めること

印刷板用被膜支持体に交換される。実際に最も感度使用されるオフセット印刷板用基材であるアルミニウムの表面は、公知方法、例えばドライブラッシング、スラリーブラッシング、サンドブラステイング、又は化学的処理及び／又は電気化学的処理によつて粗面化される。耐磨耗性を増大させるためには、粗面化された支持体は、薄い酸化物層を製造するために陽極酸化過程で付加的に処理することができる。

実際に支持材料、特に陽極酸化されたアルミニウムをベースとした支持材料は、被膜の密着性を改善するため、親水性を増大させるため及び／又は感光性被膜の現像可能性を改善するために感光性被膜を塗布する前にもう1つの処理過程に屢々設けられる。このような処理は、例えば次の方法によつて実施される：

西ドイツ国特許第907147号明細書（米国特許第2714066号明細書に相当する）、西ドイツ国特許公告公報第1471707号（米国特許第3181461号明細書及び同第

3280734号明細書に相当する)又は西ドイツ国特許公報第2532769号(米國特許第3902976号明細書に相当する)には、場合によつては陽極酸化されたアルミニウムよりなる印刷板用支持材料を親水化する方法が記載されている。これらの方法の場合、該材料は、電流を使用してか又は電流の使用なしに塩酸ナトリウム水溶液を用いて処理される。

西ドイツ国特許第1134093号明細書(米國特許第3276868号明細書に相当する)及び西ドイツ国特許第1621478号明細書(米國特許第4153461号明細書に相当する)には、場合によつては陽極酸化されたアルミニウムよりなる印刷板用支持材料を親水化するためにポリビニルホスホン酸を使用すること又はビニルホスホン酸、アクリル酸及び酢酸ビニルをベースとした共重合体を使用することが記載されている。

前記後処理法は、屢々適当な結果を生じるのだけれども、該方法は、印刷板用支持材料に要

求されかつ実際に使用される高性能の印刷板に対する現在の標準規格からなる屢々著しく複雑な要件の全部を満たすことができない。

従つて、例えば支持体を良好な現像可能性及び良好な親水性を生じるアルカリ金属塩酸塩で処理する場合には、塗布された複写被膜の貯蔵可能性の一定の劣化は、認容しなければならない。水溶性有機重合体で処理される支持体の場合には、特にポジ型複写被膜を現像するために常用される水性アルカリ現像剤中での該重合体の良好な可溶性は、親水化作用の減少を導く。付加的にポジ型複写被膜の分野で高性能の現像剤を使用する際に特に必要とされる耐アルカリ性は、十分な程度に存在していない。非画像部の汚れは、複写被膜の化学組成に応じてときどき起こる。この汚れは、恐らく吸収効果によつて惹起される。

塗染化法の種々の変法は、先に記載された。これらの変法は、例えば次のものを包含する：
- 特開昭55-109693号公報又は特開昭

55-082695号公報の記載によれば、非イオン性単位及びアニオン性単位を含有する界面活性剤ならびに必要に応じて付加的にゼラチンを、アルミニウム印刷板支持体の浸漬処理に対して使用される塩酸塩水溶液に添加し、その後支持体を加熱する方法；

- フランス国特許第1162653号明細書の記載によれば、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との組合せ物を、アルミニウムの印刷板支持体の浸漬処理に対して使用されるアルカリ金属塩酸塩水溶液に80℃～100℃の範囲の温度で添加する方法；

- 欧州特許出願公報第0016298号明細書の記載によれば、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、多醇類又はポリスチレンスルホン酸のような水溶性有機重合体を、アルミニウムの浸漬処理に対して使用されるアルカリ金属塩酸塩水溶液に40℃を越える温度で添加し、その際この処理は、殊にアルミニウム容器に対して適用される方法；

- 西ドイツ国特許公告公報第1118009号(米國特許第2922715号明細書に相当する)の記載によれば、a) 化学的又は機械的粗面化処理、b) アルカリ金属塩酸塩水溶液中で85℃よりも高い温度での浸漬処理及びc) 過程b) で得られたアルカリを中和するためにクエン酸又は酒石酸の水溶液中で室温での最終的浸漬処理からなる、親水性浸漬剤層をアルミニウムの印刷板支持体上に製造するための3つの処理過程を使用する方法；又は

- 米國特許第2882153号明細書及び同第2882154号明細書の記載によれば、概して3重量%よりも高いアルカリ土類金属塩の溶液を使用して、アルカリ金属塩酸塩水溶液中での浸漬処理によつて製造された、アルミニウム印刷板支持体上の塩酸塩層に、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液中又は一般にアルカリ土類金属塩の溶液中で後処理の硬化を行なわしめ、支持材料を陽極酸化処理なしに単に化学的又は機械的に粗面化する方法；

一 西ドイツ国特許公開公報第2223850号（米国特許第3824159号明細書に相当する）の記載によれば、アルミニウム成形品、シート、鋳物又は箔（これらは、なかんずくオフセット印刷板にも使用されるが、殊にコンデンサーに使用される）を被覆する過程を使用する方法。この方法は、アルカリ金属珪酸塩及び有機錯化剤から構成された水性電解液中での陽極酸化よりなる。この錯化剤は、アミン、アミノ酸、スルホン酸、フェノール、グリコール及び付加的に有機カルボン酸の塩。例えばマレイン酸、フマル酸、クエン酸又は酒石酸の塩を包含する；又は

一 西ドイツ国特許公告公報第2651346号（英国特許第1523030号明細書に相当する）の記載によれば、水溶液中にアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は塩（例えば、珪酸塩）0.01～0.5モル/l及び場合によつては遮断層を形成する物質0.01～0.5モル/lを含有する電解液中で交流を使用して直

リウム又はヒドロキシエチルセルロースからなる、アレセンスタイズされたリトグラフィック印刷板用の親水性接着促進層が開示されている。このような接着促進層は、長時間の有用な寿命を印刷板に付与する傾向にあり、かつこの印刷板から製造された印刷版を用いる印刷の間に非画像部で“汚れ”を阻止する傾向にあるが、耐アルカリ性の評価しうる増大は、この層を用いては得られない。

先の西ドイツ国特許公開公報第3219922号には、印刷板用の粗面化されかつ陽極酸化されたアルミニウム支持体を後処理する方法が記載されている。この方法の場合には、付加的に脂肪族一塩基性、二塩基性もしくは三塩基性ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又はこれらの酸の水溶性塩を含有する、前記した種類のアルカリ金属珪酸塩水溶液が使用される。

本発明の目的は、実際の使用において高性能の印刷板に要求される前記要件を特に満足する、付加的にアルミニウムの陽極酸化を実施するこ

とにアルミニウム上で実施される、粒状又は梨地表面をアルミニウムに生じる過程を使用する方法。遮断層を形成する物質は、なかんずくクエン酸、酒石酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸又はこれらの塩を包含することが記載されている。

しかし、有機酸又はその塩を含有する電解液を使用する珪酸化、陽極酸化処理又は梨地表面処理のこれら公知の変法（この場合、該変法は、アルミニウムの印刷板支持体に全て適用しうるか又はアルミニウムの印刷板支持体に対して全て適当である）は、高性能の印刷板に通じた表面を生じない。すなわち技術的に珪酸塩層は、それが前記に指摘した要件を完全に満たすような程度には改善されない。

西ドイツ国特許公告公報第2364177号（米国特許第3860426号明細書に相当する）には、陽極酸化されたアルミニウム支持体上に存在しかつZn、Ca、Mg、Ba、Sr、Co又はMnの水溶性塩、付加的にセルロースエーテル、例えばカルボキシメチルセルロースナト

とができかつこうして製造された酸化アルミニウムの表面を生じる、シート状アルミニウムを後処理する方法を得ることである。

本発明は、アルミニウム又はその合金を化学的、機械的及び／又は電気化学的に粗面化しかつ陽極酸化し、酸化アルミニウム層をアルカリ金属珪酸塩水溶液で後処理することを包含する、シート、箔又はストリップの形の材料を製造する公知方法に基づく。本発明による方法の場合には、アルカリ金属珪酸塩水溶液を用いて実施される処理a)に次いでアルカリ土類金属塩を有する水溶液を用いて実施される付加的な処理b)を行なう。

好ましい実施態様の場合、使用されるアルカリ土類金属塩は、水溶性カルシウム塩又はストロンチウム塩、特に硝酸塩よりなる。溶液は、殊にアルカリ土類金属塩、0.1～10重量%、有利に0.5～3重量%を含有する。

2つの処理過程a)及び／又はb)は、浸漬法で実施することができ、過程a)は、電気化

学的方法によつて実施することもできる。電気化学的方法は、処理過程b)を未だ行なつてない材料の耐アルカリ性の一定の増大を屢々既に生じる。電気化学的処理の変法のためには、直流もしくは交流、台形電流、矩形電流もしくは三角形電流又はこれら電流型の重疊形が有利に使用される。電流密度は、一般に約 $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の範囲にあり及び/又は電圧は、 $1 \sim 100 \text{ V}$ の範囲にあり；さらにパラメーターは、例えば電極間距離及び電解液の組成にも依存する。材料は、現在のストリップ加工装置中で非連続的又は連続的に処理することができる。処理時間（そのつど包含される処理過程に対して）は、ほぼ約 $0.5 \sim 120$ 秒の範囲内にあり、処理温度は、約 $15^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 、特に約 $20^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ である。一般に、過程a)のアルカリ金属塩酸塩水溶液は、アルカリ金属塩酸塩（例えば、メタ塩酸ナトリウム又は“水ガラス”中に含有される三塩酸ナトリウム及び四塩酸ナトリウム）約 $0.5 \sim 15$ 重量％、特に約 $0.8 \sim 12$

方法（例えば、腐蝕剤）又は電気化学的方法（例えば、腐蝕防止剤を添加することができる酸又は塩水溶液中で交流を用いての処理）によつて粗面化される。本発明の目的のためには、 HCl 水溶液及び/又は HNO_3 水溶液中で電気化学的に粗面化されたアルミニウム印刷板が有利に使用される。

粗面化過程の、特に連続的方法での方法パラメーターは、一般に次の範囲内にある：電解液の温度 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、有効物質（酸、塩）の濃度 $5 \sim 100 \text{ g/l}$ （又は塩の場合には $5 \sim 100 \text{ g/l}$ よりもなお一層高い）、電流密度 $15 \sim 130 \text{ A/dm}^2$ 、滞留時間 $10 \sim 100$ 秒及び処理すべき加工物の表面上で測定される連続的方法での電解液の流速 $5 \sim 100 \text{ cm/秒}$ 。使用される電流の型は、大抵が交流である。しかし、定性的な電流の型、例えば陽極電流及び陰極電流に対して異なる振幅の電流強度を有する交流を使用することもできる。粗面の平均荒さ R_z は、 $1 \sim 15 \mu$ の範囲内、特に $2 \sim 8 \mu$

電極を含有する。堅固に密着する被覆層は、酸化アルミニウム膜の細孔中に形成され、攻撃に対して酸化物を保護するものと思われる。先に得られた表面状態（例えば、表面荒さ及び酸化物の細孔数）は、実質的に不変のままであるか又は使用した方法によつて無視してもよい程度にのみ変化され、したがつて本発明による方法は、印刷板用支持材料を処理するのに殊に適当であり、この場合には、例えば印刷板用支持材料におけるような表面状態を留めるのが著しく重要である。

本発明方法に使用するのに適した、殊に印刷板支持体を製造するのに適した基材は、アルミニウム基材又は例えば 98.5 重量％よりも多い Al ならびに Si 、 Fe 、 Ti 、 Cu 及び Zn 成分を含有するアルミニウム合金基材を包含する。

感光性被膜が印刷板用アルミニウム支持材料（これは、実際に常用される）に設けられる前に、この支持材料は、機械的方法（例えば、ブラッシング処理及び/又は研磨処理）、化学的

の範囲内にある。この平均荒さは、 DIN 4768 、 1970 年 10 月、によれば、 5 つの相互に隣接する個々の測定長さの個々の表面荒さの値から計算された算術平均として測定される。

粗面化処理は、例えば支持材料の表面の耐摩耗性及び密着性を改善するためにもう一つの処理過程のアルミニウムの陽極酸化が続けられる。常用の電解液、例えば H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、アミドスルホン酸、スルホコハク酸、スルホサリチル酸又はこれらの混合物は、陽極酸化に使用することができる。例えば、次の標準法は、アルミニウムの陽極酸化に対して H_2SO_4 を含有する水性電解液を使用することを示す（これに開示して、例えばM. Schenk著、"Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation (The Material Aluminum and its Anodic Oxidation)"、Francke Verlag (Bern在)社刊、 1948 年、第 760 頁；"Praktische Galvanotechnik (Practical Electroplating)"、Eugen G. Leuze Verlag (Gaulgau在)社刊、

1970年、第395頁以降及び第518／519頁；W.Huebner 及び O.T.Speiser 著、

"Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums (Practical Technology of the Anodic Oxidation of Aluminum)"、

Aluminium Verlag (Duesseldorf 在)、1977年、第3版、第137頁以降、参照)：

—陽極酸化を通常溶液 1ℓ 当り H_2SO_4 約 230g を含有する水性電解液中で $10^{\circ}C \sim 22^{\circ}C$ で電流密度 $0.5 \sim 2.5 A / dm^2$ で 10～60 分間実施することによる直流硫酸法。この方法の場合、電解質水溶液中の硫酸濃度は、 H_2SO_4 8～10 重量% (H_2SO_4 約 100g / ℓ) に減少させることもできるか、又はそれは、 H_2SO_4 30 重量% (H_2SO_4 365g / ℓ) 又はそれ以上に増大させることもできる。

—"硬質陽極酸化法"は、 H_2SO_4 166g / ℓ (又は H_2SO_4 約 230g / ℓ) の濃度で H_2SO_4 を含有する水性電解液を使用して処理温度 $0^{\circ}C \sim 5^{\circ}C$ で電流密度 $2 \sim 3 A / dm^2$ で 30～200

分。電解液は、特に H_2SO_4 含有水溶液及び／又は H_3PO_4 含有水溶液である。酸化アルミニウムの層重量は、 $1 \sim 10 g / m^2$ の範囲内にあり、それは層厚約 $0.3 \sim 3.0 \mu$ に相当する。

この方法で前処理した材料は、特にオフセット印刷板用支持体として使用される。すなわち感光性被膜は、支持材料に、プレゼンスタイズされた印刷板の製造業者によつて設けられるか又は直接に使用者によつて設けられる。適当な感光性被膜は基本的に、印刷に使用することができる。照射(露光)後に、場合によつては引抜き現像後及び／又は定着後に画像配像の表面を生じる全ての被膜よりなる。

ハロゲン化銀を含有しかつ多数の分野で使用される被膜以外に、例えばジャロマイア・コーサー (Jaromir Kosar) 著、"ライト・センシティブ・システムズ (Light - Sensitive Systems)"、John Wiley & Sons (New York 在) 社刊、1965年、に記載されているような種々の他の被膜も公知である。既刊行物は、

分間、処理の開始時の約 $25 \sim 30 V$ から処理の終結に向つて約 $40 \sim 100 V$ へ上昇する電圧で実施される。

アルミニウムの陽極酸化に対して前記された方法以外に、次の方法を使用することもできる： H_2SO_4 含有水性電解液中でのアルミニウムの陽極酸化、この場合 Al^{3+} イオン含量は、12g / ℓ の値に調節される(西ドイツ国特許公開公報第 2811396 号＝米特許第 4211619 号明細書による)、 H_2SO_4 及び H_3PO_4 を含有する水性電解液中でのアルミニウムの陽極酸化(西ドイツ国特許公開公報第 2707810 号＝米特許第 4049504 号明細書による)、又は H_2SO_4 、 H_3PO_4 及び Al^{3+} イオンを含有する水性電解液中でのアルミニウムの陽極酸化(西ドイツ国特許公開公報第 2836803 号＝米特許第 4229266 号明細書による)。直流は、陽極酸化に対して有利に使用されるが、交流又はこれらの型の電流の組合せ(例えば、重畳交流を有する直流)を使用することもでき

クロム酸塩及び二クロム酸塩を含有するコロイド被膜(上掲書、第2章)を包含し；露光下で不飽和化合物を異性体化し、再配置し、環化し、或いは架橋することによる不飽和化合物を含有する被膜(上掲書、第4章)を包含し；光重合することができる化合物を含有する被膜(上掲書、第5章)を包含し；かつオーガゾキノン、例えばナフトキノンジアジド、p-ジアゾキノン、又はジアゾニウム塩の縮合生成物を含有する被膜(上掲書、第7章)を包含する。他の適当な被膜は、エレクトログラフイック被膜、すなわち無機又は有機光導電体を含有する被膜を包含する。該被膜は、感光性物質以外に勿論、例えば樹脂、薬料又は可塑剤のような他の成分を含有することもできる。殊に、次の感光性組成物又は化合物は、本発明方法により製造された支持材料の被膜に使用することができる：

西ドイツ国特許第 85489.0 号明細書、同

第865109号明細書、同第879203号明細書、同第894959号明細書、同第938233号明細書、同第1109521号明細書、同第1144705号明細書、同第1118606号明細書、同第1120273号明細書、同第1124817号明細書及び同第2331377号明細書ならびに欧州特許第0021428号明細書及び同第0055814号明細書に記載されたように、低い分子量又は高い分子量を有することができるローキノンジアジド、特にローナフトキノンジアジド、例えば1,2-ナフトキノノン-2-ジアジド-スルホン酸エステル又はアミドを感光性化合物として含有するポジ型複写被膜；

西ドイツ国特許第596731号明細書、同第1138399号明細書、同第1138400号明細書、同第1138401号明細書、同第1142871号明細書及び同第1154123号明細書、米国特許第2679498号明細書及び同第3050502号明細書ならびに

1個のO-O-O基（例えば、オルトカルボン酸エステル基又はカルボキシアミド-アセタール基）を有する単量体又は重合体化合物、及び必要に応じて結合剤を含有するポジ型被膜；

光重合可能な単量体、光重合開始剤、結合剤及び必要に応じて他の添加剤から構成されたネガ型被膜。該被膜の場合、例えばアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、又はジイソシアネートと、多価アルコールの部分エステルとの反応生成物は、例えば米国特許第2760863号明細書及び同第3060023号明細書、ならびに西ドイツ国特許公開公報第2064079号及び同第2361041号の記載と同様に単量体として使用される；

西ドイツ国特許公開公報第3036077号の記載によれば、ジアゾニウム塩重合生成物又は有機アジド化合物を感光性化合物として含有しかつアルケニルスルホンウレタン又はシクロアルケニルスルホンウレタン側基を有する高分子量重合体を結合剤として含有するネガ

型被膜に記載されている。芳香族ジアゾニウム塩と、活性カルボニル基を有する化合物とからの縮合生成物、有利にジフェニルアミンジアゾニウム塩及びホルムアルデヒドから形成された縮合生成物を含有するネガ型複写被膜；

西ドイツ国特許公開公報第2024244号の記載によれば、a) 縮合しうる芳香族ジアゾニウム塩化合物及びb) 縮合可能なカルボニル化合物から誘導された二価の中間員、例えばメチレン基によつて結合された、縮合しうるフェノールエーテル又は芳香族チオエーテルのような化合物の少なくとも1つの単位をそのつど有する生成物からなる、芳香族ジアゾニウム化合物の共縮合生成物を含有するネガ型複写被膜；

西ドイツ国特許公開公報第2610842号、西ドイツ国特許第2718254号明細書又は西ドイツ国特許公開公報第2928636号の記載によれば、照射下で酸を分解する化合物、酸によつて分解することができる、少なくとも

型被膜。

西ドイツ国特許第1117391号明細書、同第1522497号明細書、同第1572312号明細書、同第2322046号明細書及び同第2322047号明細書の記載と同様に光一半導電性被膜を本発明により製造された支持材料に設けることもでき、その結果として高度に感光性のエレクトログラフィック印刷板が製造される。

本発明による支持材料から得られる露布したオフセット印刷板は、公知方法で、画像に応じて露光又は照射し、かつ非画像部を現像剤、有利に現像水溶液で洗浄することによつて所望の印刷版に変換される。意外なことに、本発明の2つの処理過程により後処理された支持体基材のオフセット印刷板は、同じ基材を1つの処理過程で殆んど塩酸塩を含有しない水溶液で後処理した板に比して非画像部の改善された親水性、汚れに対する減少傾向、改善された耐アルカリ性及び達成しうる急勾配のグラデーション（網

凸版版階模を用いて測定した)を示す。

先の記載中及び後の実施例中で、「多」は、別記しない限り常に「重量多」を表わす。重量部と容量部との比は、 g/cm^3 である。更に、次の方法は、パラメーターを決定するための実施例に使用された：

本発明により製造された支持材料の親水特性は、支持体上に位置した水滴の接触角を測定することによつて試験された。この方法においては、支持体表面と、水滴の接点を通過する接線との間で形成される角が測定され：一般に、この角は $0^\circ \sim 90^\circ$ の間にある。ぬれがより良好であると、この角は一層小さくなる。

亜鉛酸塩試験(米園特許第3940321号明細書、第3欄及び第4欄、第29行～第68行及び第1行～第8行、による)：酸化アルミニウム層がアルカリ金属亜鉛酸塩溶液に溶解する速度(秒)は、耐アルカリ性の1つの尺度である。層が溶解するのに長時間を要すれば要するほど、その耐アルカリ性は一層大きい。層厚

塩試験時間、接触角及び/又は感光性被膜を測定する前に、この試料を再び蒸留 H_2O で洗浄し、乾燥するか又は前洗浄なしに乾燥する(第I表参照)。接触角は、比較例01及び05の場合にそれぞれ 74.0° 及び 19.0° であり、例9及び例21の場合にそれぞれ 7.0° 及び 1.5° である。一般に、過塩 $b)$ は、比較例においては省略され、1つの場合には過塩 $a)$ 及び $b)$ の双方とも省略される。第I表及び接触角の測定値は、公知技術水準の生成物、親水特性及び耐アルカリ性に比して、本発明により処理された生成物においては明らかに改善されていることを示す。同様に、中間洗浄の適用は、耐アルカリ性に対してある程度の影響を示す。一般に、珪素化過程後に中間洗浄しなかつた試料は、中間洗浄した試料よりも良好な耐アルカリ性を有するが、この中間洗浄した試料であつてもなお公知技術水準の生成物よりも著しく良好な耐アルカリ性を有する。

例24～例29

は、勿論それが溶解速度に対する1つのパラメーターをも表わすので、ほぼ比較可能でなければならない。蒸留 H_2O 500ml、 KOH 480g及び酸化亜鉛80gから構成された溶液の1滴を試験すべき表面上に滴らし、金属亜鉛が出現するまでに経過する時間を測定し、この場合この事実、試験スポットの所色によつて認めることができる。

例1～例23及び比較例01～比較例08

アルミニウム箔を交流を使用して稀 HNO_3 含有水溶液中で電気化学的に粗面化し、さらに直流を使用して稀 H_2BO_4 含有水溶液中で陽極酸化する。その後の処理過程 $a)$ において、試料を $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ を含有する水溶液中に浸漬し(時間、濃度及び温度に関しては、第I表参照)、次に蒸留 H_2O で洗浄し(この中間洗浄は省略することができる、第I表参照)、かつ洗浄後又は珪素化の直後にアルカリ土類金属亜鉛酸塩の水溶液中に室温で浸漬する(時間、カチオンの種類及び濃度に関しては、第I表参照)。亜鉛酸

これらの例は、例1～例23からなる群の記載と同様に実施されるが、しかし珪素化過程は、室温で電気化学的方法によつて実施される(第II表参照)。

例30～例33及び比較例09～比較例018

これらの例は、例1～例23からなる群の記載と同様に実施されるが、しかし比較例09～比較例14は、陽極酸化しなかつた。スラリーブラッシングした支持材料(研磨及びナイロンプラシ、09～019の場合)及びワイヤーブラッシングした支持材料(013及び014の場合)を使用して米園特許第2882154号明細書の思想に従い(しかし、低い塩濃度で)、比較例015及び016ならびに例30及び例31は、スラリーブラッシングしかつ H_2BO_4 を含有する水溶液中で陽極酸化した支持材料を使用し、ならびに比較例017及び018ならびに例32及び例33は、電気化学的に粗面化しかつ H_3PO_4 を含有する水溶液中で陽極酸化した支持材料を使用する。これらの例は、陽極酸

化しなかつた、機械的に粗面化したアルミニウム試料の場合、耐アルカリ性は実験に増大しないか又は珪酸塩及びアルカリ土類金属塩を用いる2つの処理過程によつて無視してよい程度に増大するにすぎず、すなわち米国特許第2882154号明細書に思想に基づくが、本発明による方法及びそれにより得られる利点は予想することができなかつたことを示す。

表 1 案

例	結 晶 化		中間処理		アルカリ土類金属塩処理後の処理		中間処理	重量配量
	処理時間(分)	温度(°C)	時間(分)	温度(°C)	処理時間(分)	温度(°C)		
c1	-	-	-	-	-	-	-	28
c2	4	40	1	-	-	-	-	29
c3	4	40	5	-	-	-	-	34
c4	4	40	10	-	-	-	-	38
c5	4	40	30	-	-	-	-	38
c6	4	40	60	-	-	-	-	45
1	4	40	1	-	0.10	10	なし	61
2	4	40	5	-	0.10	10	なし	64
3	4	40	10	-	0.10	10	なし	66
4	4	40	30	-	0.10	10	なし	72
5	4	40	60	-	0.10	10	なし	80
6	4	25	30	-	0.01	10	あり	36
7	4	25	30	-	0.10	10	なし	48
8	4	25	30	-	1.00	10	なし	59
9	4	25	30	-	1.00	10	なし	90
10	4	25	30	-	0.01	10	あり	38
11	4	25	30	-	0.10	10	なし	57
12	4	25	30	-	1.00	10	なし	72
13	1	25	1	-	0.10	1	あり	38
14	1	25	1	-	10.00	1	なし	67
15	1	70	1	-	0.10	1	なし	34
16	1	70	1	-	10.00	1	なし	112
c7	4	25	30	-	-	-	-	27
c8	4	25	30	-	-	-	-	32
17	4	25	30	-	1.00	10	あり	84
18	4	25	30	-	1.00	10	なし	66
19	1	25	30	-	1.00	10	なし	69
20	2	25	30	-	1.00	10	なし	111
21	4	25	30	-	1.00	10	なし	153
22	10	25	30	-	1.00	10	なし	167
23	4	25	30	-	1.00	10	なし	35

*1) これらの例の場合には、水ガラスを $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の代りに使用する。

第 II 表

例	電 解 槽			中間洗浄	アルカリ土類金属塩溶液での処理			中間洗浄	亜鉛酸塩 試験(秒)
	濃度(%)	電圧 (V)	時間(秒)		カチオンの種類	濃度(%)	時間(秒)		
24	4	20	30	なし	$8r^{2+}$	1.00	10	あり	90
25	4	20	60	"	"	1.00	10	"	82
26	4	40	30	"	"	1.00	10	"	99
27	4	40	60	"	"	1.00	10	"	116
28	4	60	30	"	"	1.00	10	"	128
29	4	60	30	"	"	1.00	10	"	126

(33)

例	電 解 槽			中間洗浄	アルカリ土類金属塩溶液での処理			中間洗浄	亜鉛酸塩 試験(秒)
	濃度(%)	温度(°C)	時間(秒)		カチオンの種類	濃度(%)	時間(秒)		
c 9	-	-	-	-	-	-	-	-	13
c 10	4	25	30	あり	-	-	-	-	13
c 11	4	25	30	なし	$8r^{2+}$	1.00	10	あり	16
c 12	4	25	30	あり	"	1.00	10	"	13
c 13	-	-	-	-	-	-	-	-	10
c 14	4	25	30	なし	$8r^{2+}$	1.00	10	あり	11
c 15	-	-	-	-	-	-	-	-	28
c 16	4	25	30	あり	-	-	-	-	29
30	4	25	30	なし	$8r^{2+}$	1.00	10	あり	41
31	4	25	30	あり	"	1.00	10	"	41
c 17	-	-	-	-	-	-	-	-	95
c 18	4	25	30	あり	-	-	-	-	101
32	4	25	30	なし	$8r^{2+}$	1.00	10	あり	130
33	4	25	30	あり	"	1.00	10	"	120

例 3 4

例 1 7 の記載と同様にして製造した支持材料を次のポジ型感光性組成物で塗布する：

クレゾール／ホルムアルデ
ヒドノボラック (DIN 53181
により、軟化範囲 105℃
～120℃を有する) 6.00重量部、

4-(2-フェニル-プロ
プ-2-イル)-フェニル
-1,2-ナフトキノン-
2-ジアジド-4-スルホ
ネート 1.10重量部、

ポリビニルブチラル 0.81重量部、

1,2-ナフトキノン-2
-ジアジド-4-スルホ
クロリド 0.75重量部、

クリスタルバイオレット 0.08重量部、

85%強 H_3PO_4 1.5重量部、

ビクトリアビニエブルー FGA 2.0重量部、

フェニルアゾジフェニルアミン 1.0重量部、

エチレングリコールモノメチル
エーテル 2500.0重量部、

露光後及び現像後に得られた印刷版は、

150000枚を超えるコピーの印刷能力を生じる。

比較例 0 1 9

本例を例 3 5 の記載と同様に実施するが、しかし珪酸塩及びアルカリ土類金属塩を用いての2つの処理過程をポリビニルホスホン酸の水溶液での後処理によつて代える。0 1 9 の場合、露像部のグラデーションは、例 3 5 の場合よりもほぼ1～2段段階だけ軟調であり(すなわち、少ない勾配)、コピー約130000枚の印刷能力が得られる。

比較例 0 2 0 及び比較例 0 2 1

エチレングリコールモノメチル

エーテル4重量部、テトラヒド

ロフラン5重量部及び酢酸ブチ

ル1重量部から構成された混合物 91.36重量部、

露光後及び現像後に得られた印刷版は、コピー
～100000枚の印刷能力を生じる。

例 3 5

例 1 7 の記載と同様にして製造された支持材料を次のネガ型感光性組成物で塗布する：

ポリビニルブチラル(分子量80000
を有しかつポリビニルブチラル単位
75%、酢酸ビニル単位1%及びビ
ニルアルコール単位20%を含有す
る)を酸価140を有するプロペニ
ルスルホンイソシアネートと反応
させることによつて得られた反応生
成物 50.0重量部、

85%強 H_3PO_4 、中で縮合しかつメ
ンチレンスルホン酸の塩として沈殿
した、3-メトキシ-ジフェニルア
ミン-4-ジアゾニウムスルフェート
1モル及び4,4'-ビスメトキシメチル-
ジフェニルエーテル1モルの重縮合生成物 16.5重量部、

これらの例を例 1～例 2 3 からなる群の記載と同様にして実施するが、しかし、珪酸塩及びアルカリ土類金属塩を用いての2処理過程を使用しないで、粗面化しかつ酸化したアルミニウム試料をカルボキシメチルセルロースナトリウム2g/l(020の場合に粘度300 mPa.s及び021の場合に粘度30000 mPa.sを有しかつそのつと置換度約0.7を有する)及び $Br(NO_3)_2$ 2g/l(西ドイツ国特許公告公報第2364177号による)を含有する水溶液中で25℃で30秒間浸漬する。これら2つの比較例の場合、珪酸塩試験時間は、後処理後に洗浄しなかつた試料に対して約31秒でありかつ蒸留 H_2O で洗浄した試料に対して約25秒である。すなわちこの種の後処理は、酸化物質の耐アルカリ性に対して実際に何らの影響を及ぼさないか又は酸化物質の耐アルカリ性に対して僅かな影響を及ぼすにすぎない。

復代理人 弁理士 矢野敏雄